

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08074033 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 03 . 96**

(51) Int. Cl.

**C23C 14/08**  
**G02F 1/1343**  
**H01B 5/14**

(21) Application number: **06210082**

(22) Date of filing: **02 . 09 . 94**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **HAYASHI ATSUSHI**  
**SATO KAZUO**  
**FUJITA HIROYUKI**  
**WAKAYAMA YUTAKA**

(54) **ELECTRODE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To simplify the production process and to obtain a stabilized forming condition favorable to production by forming a transparent conductive film with a ZnO film added with Ga.

**CONSTITUTION:** A plastic substrate having an electrode consisting of a transparent conductive film is used for an electrode liq. display, and a ZnO film incorporated with Ga is used as the transparent conductive film. The

content of Ga is controlled to 0.5-20 atomic % of Ga plus Zn. The transparent conductive film is formed by sputtering with a ZnO sintered compact incorporated with Ga as a target. A large-area film is formed and a higher film forming rate of  $\approx 7\text{nmsec}$  is realized by DC sputtering, and higher productivity is expected. Consequently, the adhesion between the substrate and film is enhanced, the patterning property is improved, and the plastic material to be used for the substrate is not restricted.

**COPYRIGHT: (C)1996,JPO**

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平8-74033

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 3 月 19 日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08	C	8939-4K		
G 0 2 F 1/1343				
H 0 1 B 5/14	A			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-210082

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 9 月 2 日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 林 篤

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 佐藤 一夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 藤田 浩之

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示用電極

(57) 【要約】

【構成】 透明導電膜からなる電極を有するプラスチック基板を用いた液晶表示用電極において、該透明導電膜は Ga が添加された ZnO 膜であることを特徴とする液晶表示用電極。

【効果】 製造の過程において、酸素ガス、基板加熱が不要であるとともに、導電性、パターンニング性が優れ、基板に用いるプラスチック材料の制約もない。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】透明導電膜からなる電極を有するプラスチック基板を用いた液晶表示用電極において、該透明導電膜は Ga が添加された ZnO 膜であることを特徴とする液晶表示用電極。

【請求項 2】前記透明導電膜における Ga の含有割合は、Ga と Zn の金属原子の総和に対して 0.5 原子%以上 20 原子%以下であることを特徴とする請求項 1 の液晶表示用電極。

【請求項 3】前記透明導電膜は、Ga が添加された ZnO の焼結体をターゲットとして用いてスパッタリング法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 の液晶表示用電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示用電極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示素子は、以前から計器類等の小型インジケータとして広く使用されてきているが、最近、微細化技術等の進歩によりカラー液晶表示素子の開発が進み、ブラウン管の問題である表示画面の軽量化、薄板化を可能にする技術として、最も有望視されている。実際に、小型テレビや携帯用パソコンの画像表示用には急速に普及してきている。現在のところ、ガラス基板上に液晶表示素子を作製してパネル化する方法が主であるが、最近、ガラス基板に比べて、加工性が容易なこと、軽量であること、変形が可能なこと、割れにくいこと、安価なことなどからプラスチック基板が注目されはじめてきている。

【0003】一方、従来、液晶表示用電極のガラス基板上に形成する電極用透明導電膜としては、比抵抗が低いという理由から Sn が添加された  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) 膜が一般的である。しかし、プラスチック基板に ITO 膜を用いる場合にはいくつかの課題が発生する。

【0004】ITO 膜は高い導電率を得るためには、成膜時に基板温度を上げる必要があるため、成膜工程が複雑になるだけでなく、この高い基板温度に耐え得るプラスチック材料しか使用できず、適応できる材料に制限がある。

【0005】また、パターニングによる電極作製の際に透明導電膜のエッチングを行うが、ITO 膜は化学的安定性が高いので、エッチング剤として  $\text{FeCl}_3$  などの還元剤を含んだ強酸を用いる必要がある。このため、このような強いエッチング剤に耐え得るプラスチック基板を使用しなくてはならない。

【0006】さらに ITO 膜は、成膜温度によって得られる結晶性が異なるために、成膜条件によってエッチング速度が変化したり、成膜後に発生する比較的大きい膜の内部応力の影響でエッチング速度にばらつきが出たり

(2)

2

して、パターニングのシャープネスが得られにくい。

【0007】そして、プラスチックに直接 ITO 膜を形成した場合、基板との密着強度が低だけでなく、成膜雰囲気として必要な酸素ガスのプラズマによりプラスチック基板表面が劣化する等の問題があった。

【0008】これらの問題を克服するためにプラスチック基板表面に特殊な下地処理を施す手法が検討されている。例えば、プラスチック基板の耐エッチング剤性、耐水性、ガスバリア性や、ITO 膜との密着性向上を目的に、プラスチック基板表面に金属酸化膜を形成し、その後さらに電極用透明導電膜の ITO 膜を成膜することが提案されている（特公昭 54-12602 号公報）。しかし、膜構成が複雑になり、製造工程も増加するという問題が予想される。

【0009】ところで、ITO 膜は、高価な In が主成分であることから材料コストが高く、可能ならば他の安価な透明導電膜への転換が望まれている。ITO 膜以外の透明導電膜としては ZnO 膜、 $\text{SnO}_2$  膜が知られている。

【0010】ZnO 膜は低温成膜では比抵抗が高いため、低抵抗化を目的に Al、In、B 等の添加が試みられているが、 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  程度の比抵抗しか得られていない。そこで、透明性、導電性を向上させることを目的に、成膜後に真空中での熱処理を施す方法もあるが、製造工程が複雑になりコストアップにもつながる。以上の理由から ZnO 膜は液晶表示用電極の電極用透明導電膜として使用は困難と考えられている。

【0011】また、 $\text{SnO}_2$  膜は高導電率を得るためには基板温度が高い CVD 法を用いる必要があるため、現在のところ、プラスチック基板上の液晶表示用電極の電極用透明導電膜への適用は困難と考えられる。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基板に用いるプラスチック材料の制約を受けない液晶表示用電極の提供を目的とする。また、導電性、パターニング性に優れ、加工コスト、生産性にも優れた液晶表示用電極の提供を目的とする。さらに、基板と膜との密着性が高く、基板表面を劣化させる酸素ガスをを用いずに形成可能な液晶表示用電極の提供を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明導電膜からなる電極を有するプラスチック基板を用いた液晶表示用電極において、該透明導電膜は Ga が添加された ZnO 膜であることを特徴とする液晶表示用電極を提供する。

【0014】本発明で用いる Ga が添加された ZnO (以下、GZO という) 膜は、室温成膜でも結晶性の高い良質な透明導電膜であるため、従来の ZnO 膜で必要な高透過率、低抵抗を発現するための成膜後の膜の真空熱処理が不要である。したがって、生産装置を単純化で

50

きると同時に、加熱によるプラスチック基板へのダメージを回避することができる。そのため、プラスチック基板の材料としては、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリアリレート等の汎用プラスチック材料が使用できる。

【0015】GZO膜とプラスチック基板との密着性を向上させるためにSiO<sub>2</sub>等の無機下地処理を施すこともできるが、本発明におけるGZO膜はアルゴン雰囲気中で成膜できるため、酸素ガスプラズマによる劣化がなく、プラスチック基板上に直接成膜することもできる。

【0016】プラスチック基板上に成膜されたGZO膜は常温の弱酸液で容易にエッチングできるので、パターンニング性に優れ、また、パターンニングの工程で基板のプラスチックを劣化させることがない。

【0017】GZO膜中のGaの含有割合は、導電性及び膜の内部応力の点から、GaとZnの金属原子の総和に対して0.5原子%以上20原子%以下が好ましい。

【0018】GZO膜の作成方法は、高周波スパッタリング法、DCスパッタリング法、真空蒸着法、化学気相成長法、そのほか任意の成膜技術で製造できるが、基板への密着性が高く、Ga添加量を制御しやすいことからスパッタリング法を用いて形成することが好ましい。

【0019】スパッタリング法の場合、原料のターゲットとしては金属、酸化物どちらも成膜可能であるが、本発明で提供する機能を十分に発揮するためには、Gaが添加されたZnOの焼結体をターゲットとすることが最も好ましい。

【0020】GZOの焼結体は導電性があるので、生産機として比較的安価なDCスパッタリング法によって、大面積成膜及び7nm/秒以上の高い成膜速度が実現可能であり、生産性の向上が期待できる。

【0021】

【作用】GZO膜は低温成膜においてもITO膜と同等以上に低抵抗化できるとともに、不活性ガスのみの雰囲気中で成膜できるので、酸素ガスのような反応ガスが存在しないために反応の制御の問題がなく、各種特性の安定した膜形成ができる。

【0022】このため、成膜時の基板加熱及びプラズマ化した反応ガスによって、プラスチック基板の透過率等の種々の特性を劣化させることなく透明導電膜の形成が可能となる。

【0023】また、本発明におけるGZO膜は、パターンニングの際のエッチング工程で、エッチング溶液として弱酸溶液が使用できるため、プラスチック基板を腐食させることなく電極をパターンニングできる。これらの理由から本発明のGZO膜を電極用透明導電膜とした場合、適応できるプラスチック基板の材料の範囲を広げることができる。

【0024】さらに、成膜方法としてDCスパッタリング法を用いた場合には、安価な成膜装置が使用でき、か

つ成膜速度が速くなるため、コストダウンができる。また、原料も、高価なITOと比較してZnO系は安価であるため、材料費のコストダウンもできる。

【0025】

【実施例】

【実施例1及び比較例1~2】30cm×26cmで、厚み0.4mmのポリカーボネート樹脂基板上に、基板温度が25℃と100℃の場合について、DCスパッタリング法により、約300nmの各種透明導電膜を形成した。いずれの場合も、得られた透明導電膜の組成は用いたターゲットの組成とほぼ同一であった。なお、比較例1においては、基板上に直接成膜すると、膜剥離が生じたため、下地膜としてSiO<sub>2</sub>膜を形成した。

【0026】このときの成膜条件及び得られた膜の比抵抗と成膜速度を表1に示す。投入可能な最大電力密度及び最大成膜速度も測定し、表1に示した。表中に示すターゲットにおける添加金属の添加割合は、ターゲット中の全金属原子の総和に対する量である。また、比較例1におけるスパッタリング雰囲気中のO<sub>2</sub>の量は、ArとO<sub>2</sub>の総和に対して1体積%である。

【0027】【実施例2及び比較例3】実施例1及び比較例1において、基板温度100℃で成膜されたGZO膜及びITO膜について、その各透明導電膜上にフォトリソグラフィ法を用いてパターンを作製し、表2に示した各条件でエッチングを行い、その後レジストを除去して、各透明導電膜のエッチング速度、パターンニング性及び基板のダメージを調べた。結果を表2に示す。

【0028】【実施例3~4及び比較例4~5】30cm×26cmで、厚み0.4mmのポリカーボネート樹脂基板上に、DCスパッタリング法により、GZO膜、ITO膜、及びAl添加ZnO（以下、AZOという）膜をそれぞれ膜厚約300nmで成膜した。なお、用いたターゲットの組成はそれぞれ表1の場合と同じである。基板温度は、GZO膜については室温及び100℃、ITO膜及びAZO膜については100℃とした。

【0029】成膜後、弱酸性エッチング溶液により、所定の電極形状にパターンニングした。この電極付きポリカーボネート樹脂基板でTN型液晶表示用電極を作製した。

【0030】得られた液晶表示用電極について信頼性を評価するべく、耐熱耐湿試験前後及びDC通電試験前後の1kHzにおける容量周波数特性、すなわち比誘電率ε'、の変化を測定した。また、耐熱耐湿試験前後及びDC通電試験前後の交流電流値（μA）の変化を測定した。該交流の電圧は、sin波、32Hz、3V<sub>rms</sub>である。なお、耐熱耐湿試験条件は、80℃、RH90%、500時間であり、DC通電試験条件は、5V、500時間である。これらの結果を表3に示す。

【0031】表3よりわかるように、GZO膜を用いた本発明の液晶表示用電極は、100℃以下の低温成膜に

においても、耐熱耐湿試験前後及びDC通電試験前後の容量周波数特性と交流電流値の変化率が小さく、信頼性に優れている。

\* 【0032】

【表1】

\*

	実施例1	比較例1	比較例2
ターゲット	5原子%Ga 添加のZnO	7.5原子%S n添加のITO	2.5原子%A l添加のZnO
雰囲気	Ar	Ar+O <sub>2</sub>	Ar
比抵抗 (Ωcm)			
(成膜温度25℃)	$4 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$
(成膜温度100℃)	$3 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
単位電力密度W/cm <sup>2</sup> あたりの成膜速度 (nm/s)	1.3	1.3	1.0
最大電力密度 (W/cm <sup>2</sup> )	7.0	4.0	2.0
最大成膜速度 (nm/s)	9.1	5.2	2.0

【0033】

【表2】

	実施例2	比較例3
透明導電膜	GZO	ITO
エッチング剤 エッチング条件	0.1N HCl水溶液 室温、30秒、攪拌なし	FeCl <sub>3</sub> + HCl 水溶液 室温、1分、攪拌なし
エッチング速度	0.6 μm/分	0.3 μm/分
パターニング性 シャープネス オーバーエッチング 再現性	◎ 良好 なし 歪み位置ずれなし	△ エッチング面凹凸あり 少々あり 端部に歪み位置ずれあり
基板のダメージ	なし	なし

【0034】

【表3】

		実施例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5
		G Z O膜	G Z O膜	I T O膜	A Z O膜
		室温	100℃	100℃	100℃
比誘電率 $\epsilon'$					
耐熱耐湿	初期	6.5	7.4	8.4	9.0
	500時間	7.0	7.8	12.5	19.2
	変化率	1.08	1.05	1.49	2.13
D C通電	初期	7.3	6.7	6.0	8.9
	500時間	7.3	6.7	6.0	15.6
	変化率	1.0	1.0	1.0	1.7
交流電流値 ( $\mu$ A)					
耐熱耐湿	初期	0.46	0.46	0.48	0.50
	500時間	0.79	0.85	7.10	17.3
	変化率	1.72	1.85	14.79	34.6
D C通電	初期	0.50	0.50	0.60	0.50
	500時間	0.49	0.50	0.58	1.4
	変化率	0.99	1.0	0.97	2.8

## 【0035】

【発明の効果】本発明の液晶表示用電極は、製造の過程において、酸素ガスが不要であり、また、基板加熱も不要であり、かつ、高い導電性を有する。したがって、製造プロセスが単純化でき、生産に望ましい安定した形成条件が得られる。

【0036】また、本発明の液晶表示用電極は、基板と膜との密着性が高く、パターニング性が優れるとともに、基板に用いられるプラスチック材料の制約もない。\*

\*【0037】また、スパッタリング法を用いれば、ターゲットに導電性があるため、直流スパッタリングによる大面積基板への成膜ができる。

【0038】さらに既存の透明導電膜と比較してもその形成速度が十分に大きいので、生産性を大幅に向上させることができる。

【0039】また、原料費が従来のITO膜に比べて安価なため、高速成膜と併せて安価な液晶表示用電極の作成が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 若山 裕

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**